

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-152153

(43)Date of publication of application : 16.06.1995

---

(51)Int.Cl. G03F 7/031

G03F 7/004

G03F 7/004

G03F 7/038

H01J 31/15

---

(21)Application number : 05-300540 (71)Applicant : FUTABA CORP

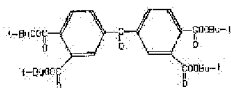
(22)Date of filing : 30.11.1993 (72)Inventor : TAKAHASHI HISAMITSU

SAITO MASAO

MIYAGISHIMA MASAO

---

(54) PHOTORESENSITIVE PASTE



#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To provide a photosensitive paste containing a phosphor showing yellow body color as a powder material with which a pattern of high accuracy can be formed by photolithography.

**CONSTITUTION:** The photosensitive paste consists of a photosensitive vehicle containing dispersant, hardening agent, photopolymn. initiator, and photopolymn. accelerator, and a phosphor showing yellow body color. The photopolymn. initiator consists of 2,4-diethylthioxanthone (DETX) and 3,3,4,4-tetra-(tri-butylperoxycarbonyl)benzophenone (BTTB). Enough hardening reaction is obtd. compared to a conventional example when the obtd. paste is exposed to UV rays in a photolithographic process, and an accurate and precise pattern can be formed. This is because the photosensitive paste has higher sensitivity by addition of BTTB. During exposure, DETX and BTTB cause a redox reaction, and further, triethanolamine forms charge transfer complex with each of DETX and BTTB and then causes hydrogen drawing reaction.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.05.1997

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3028718

[Date of registration] 04.02.2000

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any  
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The photosensitive paste characterized by said photopolymerization initiator consisting of 2 and 4-diethyl thioxan ton (DETX) and a 3, 3, 4, and 4-tetrapod-(Tori-butylperoxy carbonyl) benzophenone (BTTB) in the photosensitive paste which consists of the photosensitive vehicle containing a dispersant, a curing agent, a photopolymerization initiator, and a photopolymerization accelerator, and a fine-particles ingredient.

[Claim 2] The photosensitive paste according to claim 1 which contains the fluorescent substance as a fine-particles ingredient.

[Claim 3] The photosensitive paste according to claim 2 whose color of the body of a fluorescent substance is yellow.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to a photosensitive paste.

[0002]

[Description of the Prior Art] Generally the photosensitive paste of solvent development consists of a photosensitive vehicle and a fine-particles ingredient. A photosensitive vehicle consists of a dispersant, a curing agent, a photopolymerization initiator, and a photopolymerization accelerator, and mineral matter is used as a fine-particles ingredient.

[0003] For example, if a fluorescent substance is used as a fine-particles ingredient which is mineral matter, the display pattern of the fluorescent substance in a fluorescent display etc. can be manufactured by the photolithography method using this photosensitive paste. That is, as shown in drawing 4 (a), the photosensitive paste 100 is applied to the front face of a substrate 101 by screen-stencil, and only the irradiated part 103 is stiffened by the technique of the photolithography which irradiates ultraviolet rays through a mask 102 as shown in this drawing (b). And as shown in this drawing (c), at the

development process by 111 trichloroethane, a part for the unexposed part which has not been hardened is removed and a desired pattern is formed.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Pattern formation by said technique was able to be performed satisfactory, when the color of the body used a white fluorescent substance as a fine-particles ingredient. However, the color of the body used as the fine-particles ingredient the fluorescent substance which has the luminescent color of Orange and red systems, such as a yellow fluorescent substance, for example, (ZnCd), S:Ag, and Cl, and when the photosensitive paste which mixed and formed this in the photosensitive vehicle was used, the pattern formation by technique which was mentioned above did not work.

[0005] Said photosensitive paste has 2 and 4-diethyl thioxan ton (DETX) as a photopolymerization initiator. The structure expression is shown in drawing 5 (a). The absorption wavelength of this DETX has only the range of 200-420nm, as shown in drawing 5 (b). And in order that a yellow fluorescent substance may absorb the light of this wavelength range, especially the interior does not fully harden but the exposed part is considered that a desired pattern is no longer obtained after development.

[0006] This invention aims at offering the photosensitive paste with which the color of the body whose pattern formation is possible by the photolithography method contains a yellow fluorescent substance as a fine-particles ingredient.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The photosensitive paste indicated by claim 1 is characterized by said photopolymerization initiator consisting of 2 and 4-diethyl thioxan ton (DETX) and a 3, 3, 4, and 4-tetrapod-(Tori-butylperoxy carbonyl) benzophenone (BTTB) in the photosensitive paste which consists of the photosensitive vehicle containing a dispersant, a curing agent, a photopolymerization initiator, and a photopolymerization accelerator, and a fine-particles ingredient.

[0008] In the photosensitive paste of claim 1, the fine-particles ingredient of the

photosensitive paste indicated by claim 2 is a fluorescent substance.

[0009] In the photosensitive paste of claim 2, the color of the body of a fluorescent substance of the photosensitive paste indicated by claim 3 is yellow.

[0010]

[Function] If ultraviolet rays are irradiated at the film of a photosensitive paste, BTTB will cleave and a radical will be generated. The generated radical is diffused even in the membranous interior and the membranous lower part of the photosensitive paste which ultraviolet rays do not reach, and advances the polymerization of a curing agent.

[0011]

[Example] The 1st example of this invention is explained with reference to drawing 1 - drawing 3 , and a table 1. The photosensitive paste of this example has the photosensitive vehicle and the fluorescent substance as a fine-particles ingredient. A photosensitive vehicle contains the following component of 1-5.

1) The water-soluble cellulosic, for example, the methyl cellulose, ethyl cellulose as a dispersant.

2) As a curing agent, it has an acryloyl radical and a methacryloyl radical and is the photopolymerization monomer 60 of solvent fusibility, for example, DPCA.

3) As a photopolymerization accelerator, it is the tertiary amine of solvent fusibility, for example, triethanolamine.

[0012] 4) As a photopolymerization initiator, it is [ 2 and 4-diethyl thioxan ton (DETX) and ] a 3, 3, 4, and 4-tetrapod-(Tori-butylperoxy carbonyl) benzophenone (BTTB). Here, drawing 2 is the structure expression of BTTB and shows the absorption wavelength of BTTB to drawing 3 .

5) HEMA which has a viscosity control operation as a reactant diluent (2-hydroxy methacrylate).

[0013] Fluorescent substance (ZnCd) S:Ag and Cl are used as a fine-particles ingredient.

[0014] Said photosensitive vehicle and said fluorescent substance were mixed, and the photosensitive paste of this example was obtained. An example of a

presentation of each component of said photosensitive vehicle and said fluorescent substance is shown in a table 1 by weight % as compared with the case of the photosensitive paste of the conventional example. [0015]

[A table 1]

	蛍光体 (粉体材料)	分散剤 (エチルセルロース)	硬化剤 (DPCABO)	光重合促進剤 (トリイソノルアミン)	反応性希釈剤 (HEMA)	光重合開始剤 (DET X)	光重合開始剤 (BT TB)
従来品	53	0.65	13	4.5	24.35	4.5	0
試作品	53	0.65	13	4.5	24.35	4.5	1.0

[0016] Next, the process which forms the fluorescent substance film of a predetermined pattern using the photosensitive paste of this example is explained with reference to drawing 1 (a) - drawing 1 (d).

[0017] \*\* As shown in drawing 1 (a), apply the photosensitive paste 1 uniformly by predetermined thickness on a substrate 2 with screen printing.

[0018] \*\* As shown in drawing 1 (b), expose ultraviolet rays through the mask 3 with which opening of a predetermined pattern was prepared. The carrier beam part 4 hardens the exposure of ultraviolet rays.

[0019] \*\* As shown in drawing 1 (c), heat said substrate 2 for 5 - 10 minutes at 110-130 degrees C. By this, [ in the photosensitive paste 1 ], the radical reaction by ultraviolet rays is spread to a membranous lower part, and brings the polymerization of a curing agent forward. This process is effective especially when the thickness of the fluorescent substance which it is going to form is 30 micrometers or more. In addition, this process may be skipped, when the precision of the pattern of the fluorescent substance which it is going to form is low, or when thickness is small.

[0020] \*\* As shown in drawing 1 (d), inject 1,1,1-trichloroethane to said substrate 2, putting a pressure predetermined by the spray, and remove a part for the non-hard spot by which ultraviolet rays are not irradiated. The fluorescent substance pattern of the predetermined pattern corresponding to said mask 3 is formed of this.

[0021] \*\* Dry said substrate 2.

[0022] Sufficient hardening reaction was obtained by exposure of the ultraviolet rays in the photolithography method as compared with the conventional example, and the photosensitive paste of this example was able to perform accuracy and precise pattern formation, although the color of the body contained the yellow fluorescent substance. When giving a concrete example, the highly precise pattern of 50 micrometers in a line and a tooth space has been formed.

[0023] This is considered to be because for the photosensitive paste to have high-sensitivity-ized by having added BTTB. As a reaction at the time of exposure, DETX and BTTB carry out redox reaction and it is thought further that triethanolamine performs a hydrogen abstraction reaction through formation of an electron donor acceptor complex, respectively with DETX and BTTB.

[0024]

[Effect of the Invention] Since the photosensitive paste of this invention contained BTTB as a photopolymerization initiator in addition to DETX, detailed-ization of the pattern of the fluorescent substance which the pattern formation of becomes possible even if the color of the body of the fluorescent substance included as a fine-particles ingredient is yellow, especially is formed of it was attained.

[0025]

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.



---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is process drawing of one example of this design.

[Drawing 2] It is drawing showing the structure expression of BTTB used in the one example of this design.

[Drawing 3] It is drawing showing UV absorption curve of BTTB used in the one example of this design.

[Drawing 4] It is process drawing showing formation of the fluorescent screen by the conventional photosensitive paste.

[Drawing 5] (a) is drawing showing the structure expression of DETX, and (b) is drawing showing UV absorption curve of DETX.

[Description of Notations]

1 Photosensitive Paste

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

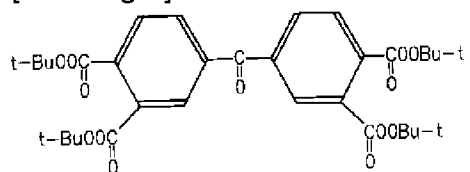
3. In the drawings, any words are not translated.

---

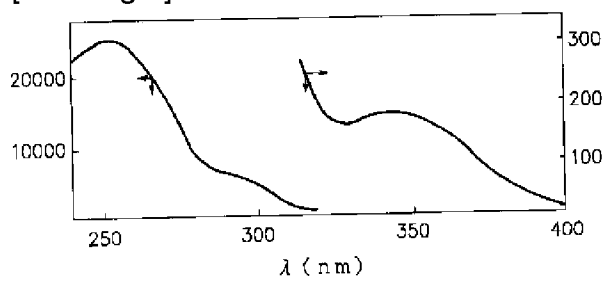
## DRAWINGS

---

[Drawing 2]

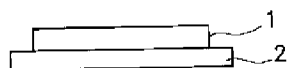


[Drawing 3]

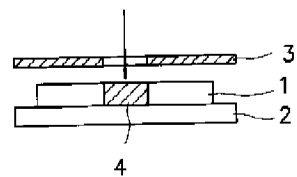


[Drawing 1]

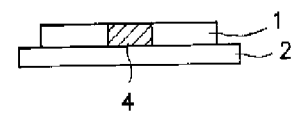
(a)



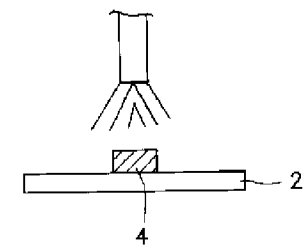
(b)



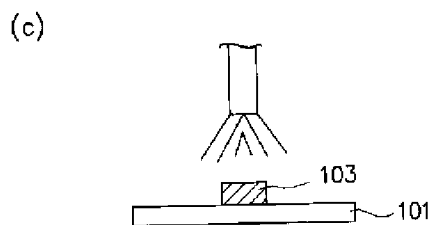
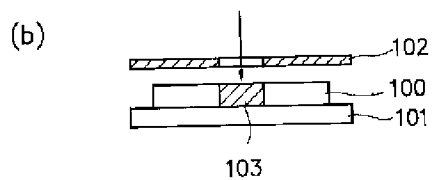
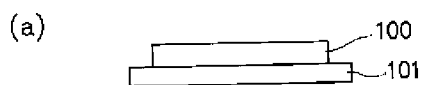
(c)



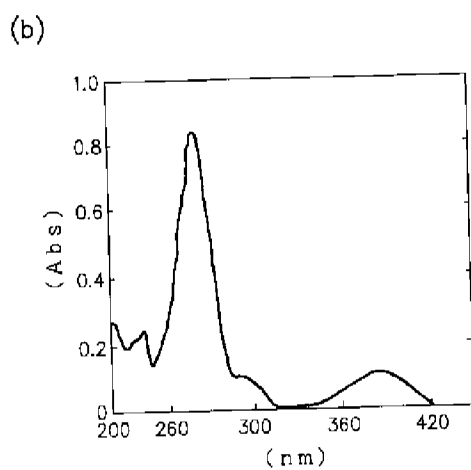
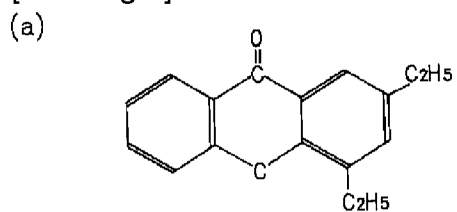
(d)



[Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-152153

(43)公開日 平成7年(1995)6月16日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F	7/031			
	7/004	5 0 3		
		5 0 5		
	7/038			
H 0 1 J	31/15	E		

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平5-300540

(22)出願日 平成5年(1993)11月30日

(71)出願人 000201814

双葉電子工業株式会社

千葉県茂原市大芝629

(72)発明者 高橋 尚光

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

(72)発明者 斉藤 昌夫

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

(72)発明者 宮城島 正夫

千葉県茂原市大芝629 双葉電子工業株式  
会社内

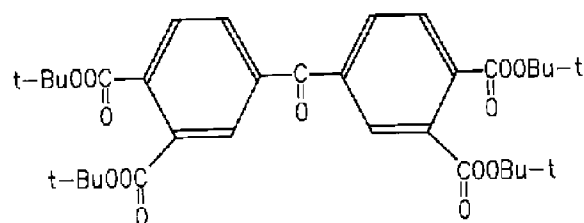
(74)代理人 弁理士 西村 教光

(54)【発明の名称】 感光性ペースト

(57)【要約】

【目的】 フォトリソグラフィ法で高精度なパターン形成ができる体色が黄色の蛍光体を粉体材料として含む感光性ペーストを提供する。

【構成】 感光性ペーストは、分散剤と硬化剤と光重合開始剤と光重合促進剤を含有している感光性ビークルと、体色が黄色の蛍光体とから成る感光性ペーストにおいて、前記光重合開始剤が2,4-ジエチルチオキサントン(DEX)と3,3,4,4-テトラ-（トリ-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン(BTTB)から成る。フォトリソグラフィ法における紫外線の露光により、従来例に比較して充分な硬化反応が得られ、正確かつ精密なパターン形成が行えた。これは、BTTBを加えたことによって感光性ペーストが高感度化したためである。露光時には、DEXとBTTBがレッドックス反応をし、更にトリエタノールアミンは、DEX及びBTTBとそれぞれ電荷移動錯体の形成を経て水素引き抜き反応を行う。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 分散剤と硬化剤と光重合開始剤と光重合促進剤を含有している感光性ピークルと、粉体材料とから成る感光性ペーストにおいて、前記光重合開始剤が2, 4-ジエチルチオキサントン(DEX)と3, 3, 4, 4-テトラ- (トリブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン(BTTB) から成ることを特徴とする感光性ペースト。

【請求項2】 粉体材料として蛍光体を含有している請求項1記載の感光性ペースト。

【請求項3】 蛍光体の体色が黄色である請求項2記載の感光性ペースト。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、感光性ペーストに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 溶剤現像の感光性ペーストは、一般に感光性ピークルと粉体材料から成る。感光性ピークルは分散剤と硬化剤と光重合開始剤と光重合促進剤から成り、粉体材料としては無機物質が用いられる。

【0003】 例えば、無機物質である粉体材料として蛍光体を用いれば、蛍光表示管等における蛍光体の表示パターンを、この感光性ペーストを利用してフォトリソグラフィ法で製造できる。即ち、図4(a)に示すように感光性ペースト100をスクリーン印刷で基板101の表面に塗布し、同図(b)に示すようにマスク102を介して紫外線を照射するフォトリソグラフィの手法により、照射された部分103のみを硬化させる。そして同図(c)に示すように、111トリクロロエタンによる現像工程で、硬化していない未露光部分を除去し、所望のパターンを形成する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記手法によるパターン形成は、体色が白色の蛍光体を粉体材料にした場合には問題なく行えた。しかしながら、体色が黄色の蛍光体、例えば(ZnCd)S:Ag, Cl等のようなオレンジ・赤色系統の発光色を有する蛍光体を粉体材料とし、これを感光性ピークルに混合して形成した感光性ペーストを用いると、前述したような手法によるパターン形成がうまくいかなかった。

【0005】 前記感光性ペーストは、光重合開始剤として2, 4-ジエチルチオキサントン(DEX)を有している。図5(a)にその構造式を示す。このDEXの吸収波長は、図5(b)に示すように200~420nmの範囲しかない。そして、黄色の蛍光体がこの波長帯の光を吸収してしまう為、露光された部分の特に内部が十分に硬化せず、現像後に所望のパターンが得られなくなるものと考えられる。

【0006】 本発明は、フォトリソグラフィ法でパター

ン形成ができる体色が黄色の蛍光体を粉体材料として含む感光性ペーストを提供することを目的としている。

【0007】

【課題を解決するための手段】 請求項1に記載された感光性ペーストは、分散剤と硬化剤と光重合開始剤と光重合促進剤を含有している感光性ピークルと、粉体材料とから成る感光性ペーストにおいて、前記光重合開始剤が2, 4-ジエチルチオキサントン(DEX)と3, 3, 4, 4-テトラ- (トリブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン(BTTB) から成ることを特徴とする。

【0008】 請求項2に記載された感光性ペーストは、請求項1の感光性ペーストにおいて粉体材料が蛍光体である。

【0009】 請求項3に記載された感光性ペーストは、請求項2の感光性ペーストにおいて蛍光体の体色が黄色である。

【0010】

【作用】 感光性ペーストの膜に紫外線を照射すると、BTTBが開裂し、ラジカルを発生する。発生したラジカルは紫外線が届かない感光性ペーストの膜の内部や下方にまで拡散し、硬化剤の重合を進める。

【0011】

【実施例】 図1~図3及び表1を参照して本発明の第1実施例を説明する。本実施例の感光性ペーストは、感光性ピークルと、粉体材料としての蛍光体を有している。感光性ピークルは、次の1)~5)の成分を含む。

1) 分散剤としての水溶性のセルロース誘導体、例えばメチルセルロースやエチルセルロース。

2) 硬化剤として、アクリロイル基、メタクリロイル基を有し、溶剤可溶性の光重合モノマー、例えばDPCA60。

3) 光重合促進剤として、溶剤可溶性の第3級アミン、例えばトリエタノールアミン。

【0012】 4) 光重合開始剤として、2, 4-ジエチルチオキサントン(DEX)と、3, 3, 4, 4-テトラ- (トリブチルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン(BTTB)。ここで、図2はBTTBの構造式であり、図3にはBTTBの吸収波長を示す。

5) 反応性希釈剤として、粘度調整作用のあるHEMA(2-ヒドロキシメタクリレート)。

【0013】 粉体材料としては蛍光体(ZnCd)S:Ag, Clを用いる。

【0014】 前記感光性ピークルと前記蛍光体を混合して、本実施例の感光性ペーストを得た。前記感光性ピークルの各成分と前記蛍光体の組成の一例を、従来例の感光性ペーストの場合と比較して重量%で表1に示す。

【0015】

【表1】

	蛍光体 (蛍光材料)	分散剤 (エチルセルロース)	硬化剤 (DPCA60)	光重合促進剤 (トリエタノールアミン)	反粘着剤 (HEMA)	光重合開始剤 (DET X)	光重合増進剤 (BTTB)
従来品	53	0.65	13	4.5	24.35	4.5	0
試作品	53	0.65	13	4.5	24.35	4.5	1.0

【0016】次に、本実施例の感光性ペーストを用いて所定パターンの蛍光体膜を形成する工程について図1(a)～図1(d)を参照して説明する。

【0017】① 図1(a)に示すように、感光性ペースト1をスクリーン印刷法で基板2上に所定の厚さで一様に塗布する。

【0018】② 図1(b)に示すように、所定パターンの開口が設けられたマスク3を通して紫外線を露光する。紫外線の照射を受けた部分4が硬化する。

【0019】③ 図1(c)に示すように、前記基板2を110～130℃で5～10分間加熱する。これによって、感光性ペースト1内において、紫外線によるラジカル反応が膜の下方まで拡散し、硬化剤の重合を早める。この工程は、形成しようとする蛍光体の膜厚が30μm以上である場合に特に有効である。なお、形成しようとする蛍光体のパターンの精度が低い場合または厚さが小さい場合には、この工程は省略してもよい。

【0020】④ 図1(d)に示すように、1, 1, 1-トリクロロエタンをスプレーで所定の圧力をかけて前記基板2に噴射し、紫外線の照射されていない未硬化部分を除去する。これによって前記マスク3に対応した所定パターンの蛍光体パターンが形成される。

【0021】⑤ 前記基板2を乾燥する。

【0022】本実施例の感光性ペーストは、体色が黄色の蛍光体を含むにもかかわらず、フォトリソグラフィ法における紫外線の露光により、従来例に比較して十分な硬化反応が得られ、正確かつ精密なパターン形成が行え

た。具体的な一例を挙げれば、ラインアンドスペースが50μmという高精度なパターンが形成できた。

10 【0023】これは、BTTBを加えたことによって感光性ペーストが高感度化したためであると考えられる。露光時の反応としては、DET XとBTTBがレドックス反応をし、更にトリエタノールアミンは、DET X及びBTTBとそれぞれ電荷移動錯体の形成を経て水素引き抜き反応を行うと考えられる。

【0024】

【発明の効果】本発明の感光性ペーストは、光重合開始剤としてDET Xに加えてBTTBを含んでいるので、粉体材料として含む蛍光体の体色が黄色であってもパターン形成が可能となり、特に形成される蛍光体のパターンの微細化が可能となった。

【0025】

【図面の簡単な説明】

【図1】本考案の一実施例の工程図である。

【図2】本考案の一実施例で用いられるBTTBの構造式を示す図である。

【図3】本考案の一実施例で用いられるBTTBのUV吸収曲線を示す図である。

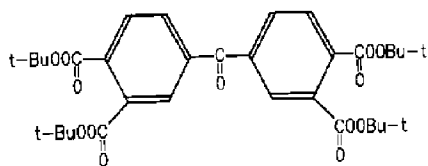
30 【図4】従来の感光性ペーストによる蛍光膜の形成を示す工程図である。

【図5】(a)はDET Xの構造式を示す図であり、(b)はDET XのUV吸収曲線を示す図である。

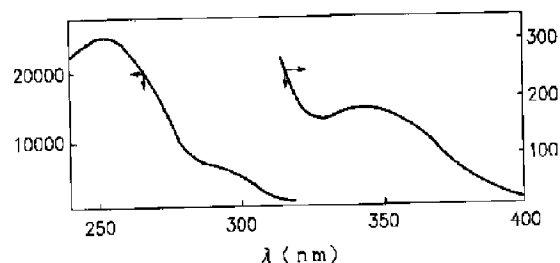
【符号の説明】

1 感光性ペースト

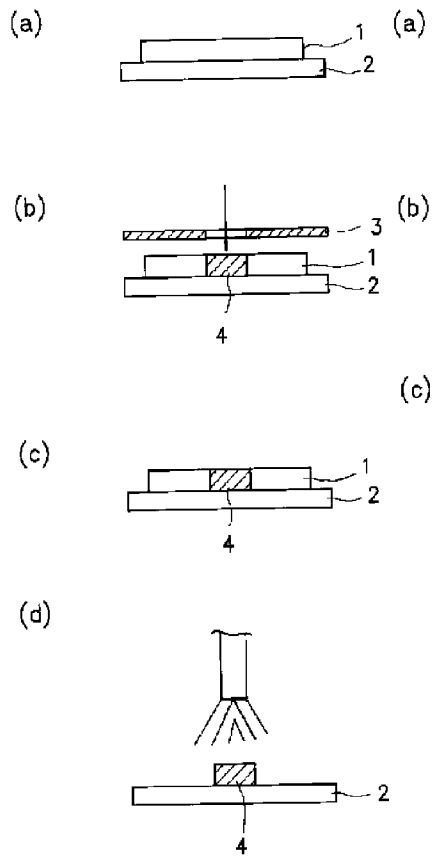
【図2】



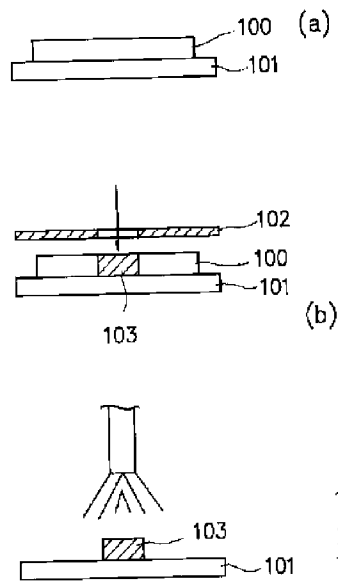
【図3】



【図1】



【図4】



【図5】

